

*Д-р техн. наук В. В. Примаченко, канд. техн. наук Л. А. Бабкина,
канд. техн. наук Л. К. Савина, Л. М. Щербак,
А. С. Тинигин, Т. Г. Тишина
(ПАО «УКРНИИ ОГНЕУПОРОВ ИМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»,
г. Харьков, Украина)*

Исследование влияния вещественного состава на свойства низкоцементной карбидкремниевой бетонной смеси и образцов из нее

Введение

Разработка и внедрение высокоэффективных огнеупорных материалов, надежно работающих в экстремальных условиях, представляет собой задачу первостепенной важности.

Так, для обеспечения долговечности футеровки конструкций, подвергающихся комплексному воздействию высоких температур, химически агрессивных сред, эрозии твердыми частицами, необходимо использование карбидкремниевых огнеупоров, характеризующихся повышенной механической прочностью, шлако- и кислотоустойчивостью, деформационной устойчивостью, высокой теплопроводностью, устойчивостью к воздействию восстановительной среды [1—2].

Карбидкремниевые огнеупоры, изготавливаемые из зернистых полусухих или пластичных масс методом прессования, трамбования, протяжки и вибролитья, применяются для футеровки плавильных печей, миксеров, линий разлива и других тепловых агрегатов. При этом, немаловажным является обеспечение сокращения сроков межремонтных периодов при перефутеровках, возможность проведения футеровочных работ с минимальными затратами энергетических, сырьевых и трудовых ресурсов, чему способствует широкое применение неформованных огнеупоров, в том числе карбидкремниевых огнеупорных бетонов с различным содержанием карбида кремния и вяжущего компонента [3—5].

В ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» разработаны и изготавливаются на собственном опытном производстве в соответствии с требованиями ТУ У 23.2-00190503-380:2013 обжиговые высокоогнеупорные карбидкремниевые изделия

на глиноземсодержащей и нитридикремнийсодержащей связках марок ККГ и ККНК [6]. Также разработана технология и в соответствии с требованиями ТУ У 23.2-00190503-379:2013 освоено производство низкоцементной корундокарбидкремниевой бетонной смеси марки КККБС [7]. Однако, для ряда тепловых агрегатов, подвергающихся воздействию восстановительной среды, абразивному износу, необходимо использование низкоцементного карбидкремниевых бетона, технология изготовления которого не была разработана в ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО».

В этой связи представляло научный и практический интерес проведение исследований по разработке технологии изготовления низкоцементной карбидкремниевой бетонной смеси, исследований зависимости свойств смеси и образцов из нее от вида глиноземсодержащего и кварцесодержащего компонентов, пластифицирующей добавки и добавки тонкомолотого карбида кремния. При проведении исследований за основу был взят состав карбидкремниевой бетонной смеси [8], включающий, мас. %: карбид кремния — 77,6; глиноземсодержащий компонент — пыль с электрофильтров печей кальцинации глиноземистого производства — 10,0; кварцесодержащий компонент — микрокремнезем — 3,5; высокоглиноземистый цемент — 8,5; пластификатор — триполифосфат натрия и лимонная кислота (соотношение 1:1) — 0,4.

В настоящей статье изложены результаты этих исследований.

Экспериментальная часть

Для проведения исследований использовали следующие сырьевые материалы: карбид кремния черный марки 54С по ТУ У 3-02-00222226-016-96, с содержанием карбида кремния 98,4—98,8 %, зернистостью F-14 (1,6 мм), F-20 (1,0 мм), F-22 (0,8 мм), F-54 (0,32 мм), F-90 (0,16 мм) производства ПАО «Запорожский абразивный комбинат»; неметаллургический глинозем марки ГК-1 по ГОСТ 30559—98 производства ОАО «Бокситогорский глиноземный завод» (Россия); электрокорунд нормальный марки 14 А ТУ У 3.02-00222226-016-96 с изм. № 1, зернистостью F-180 (220) (с размером зерна менее 0,125 мм) производства ПАО «Запорожский абразивный комбинат»; микрокремнезем марки MS-971 фирмы «Elkem Materials» (Норвегия); пылевидный кварц марки А по ГОСТ 9077—82 производства ООО ПКФ «Старк» (г. Харьков); высокоглиноземистый цемент марки

ВГЦ-73 по ТУ У 23.2-00190503-408:2015 производства ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО»; диспергирующие добавки: натрия триполифосфат технический по ГОСТ 13493—86 с изм. № 1—3; полимеры на основе полиэтиленгликоля Castament FS-10 и Castament FW-10 производства компании «BASF Construction Polymers GmbH» (Германия).

При проведении исследований часть карбида кремния зернистостью F-90 (0,16 мм) использовали в зернистом виде, а часть измельчали в течение 2 ч в вибромельнице. Также в вибромельнице измельчали электрокорунд нормальный в течение 30 мин и глинозем марки ГК-1 в течение 1 ч. Микрокремнезем марки MS-971 и пылевидный кварц марки А использовали в товарном тонкомолотом виде. Размер частиц тонкомолотых материалов приведен в табл. 1.

Таблица 1

Размер частиц тонкомолотых материалов

Наименование материала	Размер частиц, мкм	
	Максимальный	Преобладающий
Вибромолотый в течение 2 ч карбид кремния	100	8—40
Вибромолотый в течение 1 ч глинозем марки ГК-1	50	4—12
Вибромолотый в течение 30 мин электрокорунд нормальный	100	30—80
Микрокремнезем марки MS-971	—	< 1
Пылевидный кварц марки А	130	4—30

Бетонные смеси для исследований получали смешением сырьевых материалов, взятых в заданных соотношениях, в лабораторной мешалке планетарного типа конструкции ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» со сферическим дном и пикообразной лопастью. Для затворения использовали водопроводную воду в количестве, обеспечивающем получение необходимой консистенции бетона. Всего было приготовлено 11 шихт.

Вещественный состав низкоцементных карбидкремниевых бетонных смесей представлен в табл. 2.

Лабораторные образцы для исследований (кубы с ребром 40 мм) изготавливали методом вибротитья в разборные металлические формы при следующих параметрах: время вибрации — 30 с; амплитуда — 0,5 мм; частота — 50 Гц.

Таблица 2

Вещественный состав низкоцементных карбидкремниевых бетонных смесей

Компоненты шихты	Содержание компонентов, мас. %, в шихте №										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Карбид кремния зернистый с размером зерна 1,6—0,16 мм	75	75	75	72	70	65	70	70	70	70	70
Карбид кремния вибромолотый	10	10	10	13	15	20	15	15	15	15	15
Электрокорунд нормальный вибромолотый	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—
Глинозем марки ГК-1 вибромолотый	10	8	5	8	8	8	8	8	8	8	8
Микрокремнезем марки MS-971	—	2	—	2	2	2	2	2	2	—	—
Пылевидный кварц марки А	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	2
Высокоглиноземистый цемент марки ВГЦ-73	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Триполифосфат натрия (сверх 100 %)	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,3	0,5	—	0,15	—
Castament FS-10 (сверх 100 %)	—	—	—	—	—	—	—	—	0,1	—	0,1
Castament FW-10 (сверх 100 %)	—	—	—	—	—	—	—	—	0,1	—	0,1
Вода затворения (сверх 100 %)	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5

Образцы выдерживали на воздухе в течение 7 суток, затем сушили при температуре $(110 \pm 10)^\circ\text{C}$ (2 ч) и термообработывали в периодической печи опытного производства при температуре 1580°C (8 ч) в засыпке из нефтяного кокса фр. 3—0,5 мм в герметичном тигле.

Определение свойств бетонных смесей и изготовленных из них образцов осуществляли согласно стандартам Украины: химический и зерновой составы смесей определяли соответственно по ГОСТ 2642.0—86 и ГОСТ 27707—88, массовую долю карбида кремния — по ГОСТ 10153—70, предел прочности при сжатии термообработанных образцов — по ГОСТ 4071.1—94, кажущуюся плотность и открытую пористость — по ДСТУ ISO 5017:2014, изменение линейных размеров в обжиге (рост или усадку) — путем замера образцов до и после обжига.

Исследования зависимости растекаемости при вибрации бетонов выполняли в соответствии с международным стандартом ISO 1927-4:2012 [9] при постоянной влажности.

При определении прочности структуры бетонов использовали методику и конический пластометр П. А. Ребиндера [10].

Петрографические исследования термообработанных образцов выполняли на полированных шлифах на универсальном микроскопе NU-2E и в иммерсионных препаратах на оптическом микроскопе МИН-8 по методикам, разработанным и действующим в ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО».

Результаты и их обсуждение

Свойства образцов из низкоцементных карбидкремниевых бетонов из опытных шихт приведены в табл. 3.

Как видно из приведенных в табл. 3 данных, введение в шихту 2 высокодисперсного микрокремнезема, за счет такого же количества вибромолотого глинозема, способствует повышению прочности образцов после обжига при температуре 1580 °С на ~ 19 %.

При частичной (шихта 3) замене вибромолотого глинозема менее дисперсным вибромолотым нормальным электроплавленным корундом, у образцов бетона состава 3 после термообработки при температуре 1580 °С наблюдаются снижение предела прочности при сжатии, кажущейся плотности и увеличение открытой пористости, за счет уменьшения в данном составе дисперсного глинозема, интенсифицирующего процесс спекания.

Полученные результаты исследований свидетельствуют о положительном влиянии микрокремнезема на свойства образцов из низкоцементного карбидкремниевых бетона и необходимости его использования, а также нецелесообразности замены в составе исследуемых бетонов вибромолотого глинозема вибромолотым нормальным электрокорундом.

Далее исследовали свойства образцов из бетона шихт 4—6, в которых, при постоянном содержании глинозема марки ГК-1 (8 мас. %) и микрокремнезема (2 мас. %), за счет уменьшения содержания зернистого карбида кремния увеличивали содержание вибромолотого карбида кремния до 13, 15, 20 мас. %, т. е. изменяли соотношение в шихте зернистого и вибромолотого карбида кремния. Было установлено, что с увеличением содержания вибромолотого карбида кремния в составе низкоцементного карбидкремниевых бетона предел прочности при сжатии образцов

Таблица 3

**Свойства образцов из низкоцементных карбидкремниевых бетонов
опытных составов**

Наименование свойств	Показатели свойств образцов из шихт №										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Предел прочности при сжатии, Н/мм ² , после твердения на воздухе в течение 7 суток и сушки при температуре 110 °С (2 ч)	13,8	13,7	10,8	16,8	17,5	19,8	21,0	22,7	24,2	24,2	36,0
Предел прочности при сжатии, Н/мм ² , после обжига при температуре 1580 °С (8 ч)	59,5	70,7	50,5	77	85,7	90	90	Опла- ви- лись	92	104	124
Кажущаяся плотность, г/см ³ , после обжига при температуре 1580 °С (8 ч)	2,32	2,45	2,26	2,51	2,53	2,58	2,54	—	2,58	2,60	2,64
Открытая пористость, %, после обжига при температуре 1580 °С (8 ч)	28,0	23,5	30,0	21,5	21,1	19,4	19,6	—	20,4	19,4	18,1
Изменение линейных размеров, %, после обжига при температуре 1580 °С (8 ч)	-0,13	-0,18	-0,21	-0,26	-0,40	-0,50	-0,45	—	-0,56	-0,29	-0,21

увеличивался как после сушки при 110 °С, так и после термообработки при температуре 1580 °С. Однако, учитывая незначительное повышение предела прочности при сжатии обожженных образцов с увеличением в составе низкоцементной карбидкремниевой смеси вибромолотого карбида кремния с 15 до 20 мас. %, оптимальной была выбрана шихта с содержанием 15 мас. % вибромолотого карбида кремния, как менее затратный, хотя и незначительно, вариант.

Исследование зависимости свойств образцов из низкоцементного карбидкремниевого бетона от количества пластифицирующей добавки триполифосфата натрия (0,15; 0,3 и 0,5 мас. % сверх 100 %) — шихты 5, 7, 8 показало, что увеличение количества пластифицирующей добавки несколько повышает прочность образцов после сушки при температуре 110 °С, но при этом после термообработки при температуре 1580 °С прочность образцов из бетонов составов 5 и 7 была практически одинакова (85,7 и 90 Н/мм² соответственно), а образцы из бетона состава 8, содержащие 0,5 мас. % добавки, — оплавившись. Таким образом, оптимальным количеством пластифицирующей добавки триполифосфата натрия в составе низкоцементной карбидкремниевой смеси является 0,15 мас. % (шихта 5).

При использовании в шихте 9 низкоцементной карбидкремниевой бетонной смеси пластифицирующей добавки — полимеров на основе полиэтиленгликоля Castament FS-10 и Castament FW-10, взятых в соотношении 1:1 (суммарно 0,2 мас. % сверх 100 %), прочность образцов из бетона, как после сушки при температуре 110 °С, так и после обжига при температуре 1580 °С, была в ~1,4 и в ~1,1 раза соответственно выше прочности образцов из низкоцементного карбидкремниевого бетона состава 5 с добавкой триполифосфата натрия. Более высокие прочностные показатели образцов из низкоцементного карбидкремниевого бетона, содержащего пластифицирующую (диспергирующую) добавку Castament (FS-10 и FW-10), после сушки при температуре 110 °С и обжига при температуре 1580 °С можно объяснить лучшей удобоукладываемостью бетона с вышеуказанной пластифицирующей добавкой по сравнению с пластифицирующей добавкой триполифосфатом натрия. Использование пластифицирующей (диспергирующей) добавки Castament (FS-10 и FW-10) обеспечивает получение более плотной и менее пористой структуры.

Учитывая то, что микрокремнезем является импортным дорогостоящим материалом, была исследована возможность замены его отечественным сырьем — пылевидным кварцем (шихты 10, 11).

Установлено, что пылевидный кварц, обеспечивающий наиболее высокие прочностные показатели образцов из исследуемых низкоцементных карбидкремниевых бетонов, как после сушки при температуре 110 °С (24,2 и 36,0 Н/мм² соответственно), так и после обжига при температуре 1580 °С (104,0 и 124,0 Н/мм² соответственно) может быть использован при производстве низкоцементной карбидкремниевой бетонной смеси.

Таким образом, в результате выполненных исследований разработана технология изготовления низкоцементной карбидкремниевой бетонной смеси марки НКБС, содержащей карбид кремния различной зернистости, неметаллургический глинозем, пылевидный кварц, высокоглиноземистый цемент и пластифицирующую добавку триполифосфат натрия или полимеры на основе полиэтиленгликоля Castament FS-10 и Castament FW-10.

Учитывая то, что важнейшими параметрами качества бетонов является время, в течение которого может быть использован приготовленный бетон, а также время, в течение которого сырец приобретает достаточную прочность для извлечения его из формы, исследовали растекаемость низкоцементной карбидкремниевое бетона состава 11 и прочность его структуры.

Растекаемость бетона определяли при вибрации (время — 30 с, амплитуда 0,5 мм, частота 50 Гц) в зависимости от времени выдерживания его в эксикаторе. Результаты исследований представлены на рис. 1.

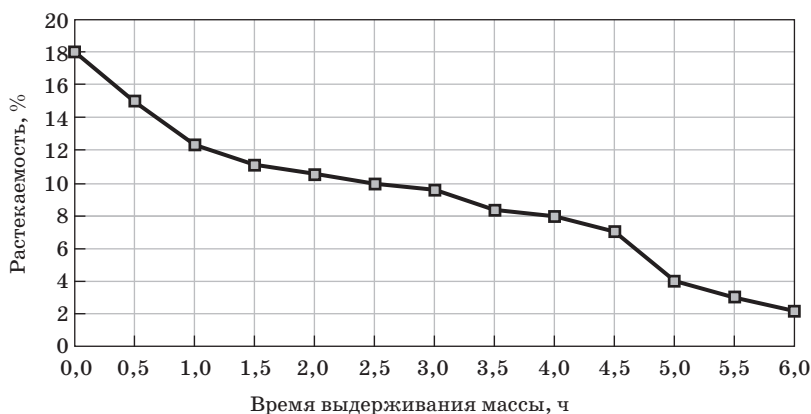


Рис. 1. Зависимость растекаемости бетона из низкоцементной карбидкремниевой бетонной смеси при вибрации от времени выдерживания

Из рис. 1 видно, что бетон обладает хорошей растекаемостью ($\sim 9,5\%$) в течение 3 ч после затворения его водой. Это является технологически приемлемым.

Кинетика изменения прочности структуры в бетоне, определенная с использованием конического пластометра П. А. Ребиндера, приведена на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что образцы резко набирают высокую прочность структуры (от $\sim 0,5$ до 13 Н/мм^2) между 24 и 28 ч выдер-

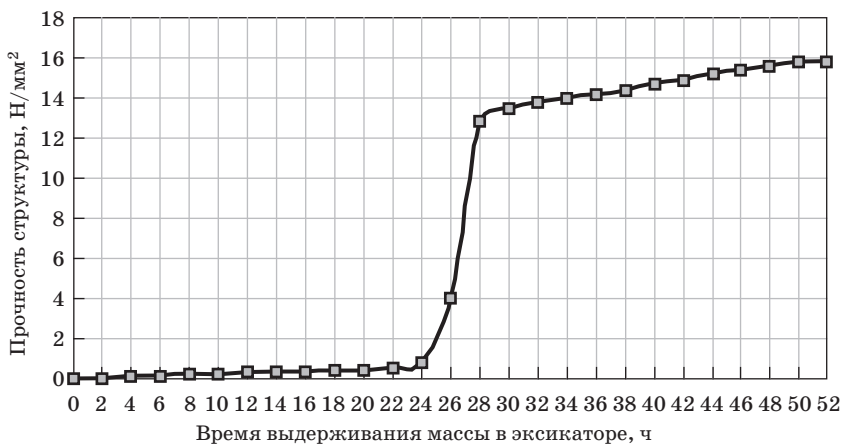


Рис. 2. Кинетика изменения прочности структуры в бетоне из низкоцементной карбидкремниевой бетонной смеси

живания в эксикаторе, а максимальную прочность набирают в течение 50—52 ч после затворения бетона водой.

Выполнены петрографические исследования образцов из низкоцементного карбидкремниевоего бетона оптимального состава, содержащего добавку пылевидного кварца и пластифицирующую диспергирующую добавку Castament FS-10 и Castament FW-10, взятых в соотношении 1:1 суммарным количеством 0,2 % (сверх 100 %), после термообработки при температуре 1580 °С.

В результате петрографических исследований установлено, что низкоцементный карбидкремниевый бетон после термообработки при температуре 1580 °С имеет плотную структуру и состоит из зерен заполнителя и связующей массы. Контакты заполнитель—связка преимущественно плотные (рис. 3). Зерна заполнителя угловато-осколочной неправильной формы, часто несколько удлинённые, представлены α - и β -SiC с размером зерна до 2 мм. В единичных зернах SiC содержатся выделения кремния неправильной формы (заполняют пустоты и трещины) размером до 0,1 мм. Связующая масса состоит из более мелких (≤ 100 мкм, в среднем $< 8-60$ мкм) зерен SiC и сростков из удлинённых кристаллов муллита размером ≤ 4 мкм (единичные — 40×15 мкм), сцементированных стекловидным веществом, заполняющим пространство между кристаллами муллита. Соотношение фаз муллит : стекло в связующей части бетона составляет $\sim (3-4):(2-3)$.

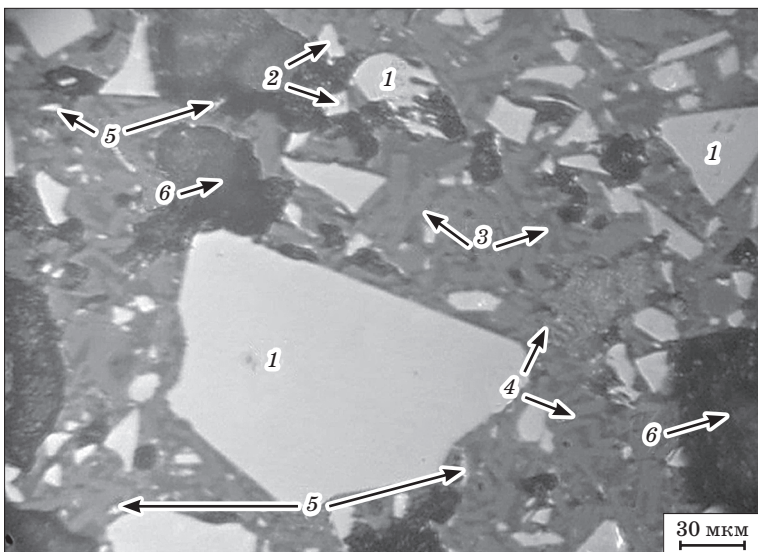


Рис. 3. Микроструктура низкоцементного карбидкремниевого бетона:
 1 — α -SiC; 2 — Si; 3 — стеклофаза; 4 — муллит; 5 — β -SiC; 6 — пора

Заключение

Выполнены исследования влияния вещественного и зернового состава на свойства низкоцементной карбидкремневой бетонной смеси, исследована зависимость свойств низкоцементной карбидкремневой бетонной смеси от вида глиноземсодержащего и кварцесодержащего компонентов, вида пластифицирующей добавки и добавки тонкомолотого карбида кремния.

В результате исследований разработана технология изготовления низкоцементной карбидкремневой бетонной смеси марки НКБС, содержащей карбид кремния различной зернистости, неметаллургический глинозем, пылевидный кварц, высокоглиноземистый цемент и пластифицирующую добавку — триполифосфат натрия или полимеры на основе полиэтиленгликоля Castament FS-10 и Castament FW-10.

Исследована растекаемость и прочность структуры низкоцементного карбидкремниевого бетона. Установлено, что бетон остается подвижным в течение 3 ч, а максимальную прочность набирает в течение 50—52 ч после затворения смеси водой.

Низкоцементная карбидкремневая бетонная смесь характеризуется следующими показателями физико-химических

свойств: массовая доля: SiC — 85 %, Al₂O₃ — 11,5 %, CaO — 1,35 %; зерновой состав, мм — 2—0, предел прочности при сжатии образцов из бетона после 7 суток твердения на воздухе и термообработки при температурах 110 и 1580 °С (2 ч) — 36,0 и 124,0 Н/мм² соответственно.

Разработанная бетонная смесь рекомендуется для футеровки агрегатов и изготовления изделий, работающих в экстремальных условиях воздействия высоких температур, химически агрессивных сред, восстановительной среды, например, плавильных печей, топок котлов, миксеров, линий разлива и др.

Библиографический список

1. *Кайнарский И. С.* Карборундовые огнеупоры / И. С. Кайнарский, Э. В. Дегтярева. — Х. : Металлургиздат, 1963. — 252 с.

2. *Гнесин Г. Г.* Карбидкремниевые материалы / Г. Г. Гнесин. — М. : Металлургия, 1977. — 216 с.

3. Основные задачи, стоящие перед огнеупорной промышленностью (реферат статьи Semler Ch. E. Key issues for today's refractories industry // World refractory congress — 2004, Singapore, June 27th to 29th 2004. — 2004. — Р. 1—10. Англ.) / Референт С. М. Клявлиня // Новые огнеупоры. — 2004. — № 12. — С. 84—88.

4. *Аксельрод Л. М.* Развитие производства огнеупоров в мире и в России, новые технологии / Л. М. Аксельрод // Новые огнеупоры. — 2011. — № 3. — С. 106—118.

5. *Тропинов А. М.* Опыт применения термостойких жаростойких бетонов в топках котлов на биотопливе / А. М. Тропинов, И. В. Тропинова // Новые огнеупоры. — 2011. — № 11. — С. 24—28.

6. Стойкие огнеупоры для футеровок тепловых агрегатов производства чугуна / В. В. Примаченко, В. В. Мартыненко, Р. М. Федорук [и др.] // Проблеми і перспективи одержання конкурентоспроможної продукції в гірничо-металургійному комплексі України : наук.-практ. конф., Дніпропетровськ, 24—25 жовт. 2000 р. : матеріали. — Дніпропетровськ : Системні технології, 2001. — Т. 3: Сучасні проблеми металургії. Наукові праці. — С. 463—470.

7. Корундокарбидкремниевая низкоцементная бетонная масса для футеровки ковшей ферросплавов / Р. М. Федорук, Л. М. Дегтярева, Л. В. Таран [и др.] // Технология и применение огнеупоров и техн. керамики в пром-сти : междунар. науч.-техн. конф., Харьков, 24—25 апр. 2002 г. : тез. докл. — Х. : Каравелла, 2002. — С. 24—25.

8. Пат. 2257361 Российская Федерация, МПК7 C04B 35/56. Карбидкремниевый бетон / Каменских В. А., Кашеев И. Д., Гуляев А. А.; заявитель и патентообладатель ООО «Центр энергосберегающих технологий». — № 2004123470/03; заявл. 30.07.2004; опубл. 27.07.2005, Бюл. № 21.

9. Monolithic (unshaped) refractory products — Part 4: Determination of consistency of castables: ISO 1927-4: 2012 (E). — Geneva: ISO, 2012. — 12 p. — (Международный стандарт).

10. *Ребиндер П. А.* Процессы структурообразования в дисперсных системах / П. А. Ребиндер. — М. : Стройиздат, 1966. — 312 с.

Рецензент канд. техн. наук Крахмаль Ю. А.